Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen.

Von Gustav Tschermak.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. Jänner 1859.)

Nachdem man auf Grund vieler Beobachtungen zu der Überzeugung gelangt war, dass die physikalischen Eigenschaften der Körper mit der chemischen Beschaffenheit derselben im innigsten Zusammenhange stehen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, allgemeine Gesichtspunkte aufzufinden, die uns eine Einsicht in jenes Verhältniss gestatten. Hierbei musste man offenbar von den einfachsten Fällen ausgehen, um durch Lösung der bezüglichen Fragen eine Basis zu gewinnen, auf welcher wir uns an die Betrachtung complicirterer Verhältnisse wagen können.

Ein derart einfacher Zusammenhang scheint nun auch zwischen dem relativen Volumen und der elementaren Zusammensetzung chemischer Verbindungen zu bestehen. Während jedoch schon vor längerer Zeit für den gasförmigen Zustand chemischer Individuen jenes Verhältniss klar gemacht wurde, ist es bisher noch nicht gelungen, für die übrigen Aggregatzustände eine Relation aufzufinden, die sich als ein allgemein geltendes Gesetz betrachten liesse. Wenn ich mich nun durch die vorliegende Abhandlung der Reihe Jener anschliesse, welche einen Versuch in der eben erwähnten Richtung unternommen haben, so kann ich dies offenbar nur auf Grund der bisherigen Leistungen thun; da ich jedoch in den folgenden Zeilen blos mit Hilfe der vorhandenen Beobachtungsresultate eine einfache Beziehung zwischen dem relativen Volum und der Zusammensetzung der chemischen Individuen im flüssigen Zustande nachzuweisen suche, so kann es nicht in meinem Plane liegen, die betreffenden theoretischen Betrachtungen Anderer zu erörtern; ich werde im Verlaufe der Untersuchung nur auf jene hindeuten, welche, der letzten Zeit angehörend, bekannten Thatsachen widersprechen. Die bisherige Methode der

Untersuchung jenes Zusammenhanges betreffend, will ich blos erwähnen, dass man sehr häufig den Fehler beging, das relative Volum eines Körpers als von dessen chemischer Zusammensetzung allein abhängig zu betrachten; daher die vergeblichen Versuche, aus den die chemische Constitution betreffenden experimentellen Zahlen mit Hilfe verschiedener Annahmen die Dichte eines Körpers im starren oder flüssigen Zustande für dieselbe absolute Temperatur zu berechnen, was zur Zeit noch unmöglich ist.

Andererseits hingegen kann ich nicht umhin, mit dem Ausdrucke der höchsten Anerkennung auf jene Bemühungen hinzudeuten, die allein eine weitere Forschung auf diesem Gebiete ermöglichen, und unter diesen sind es heutzutage bekanntlich H. Kopp's umfangsreiche Bestrebungen, denen vor allen Anderen die Wissenschaft zu hohem Danke verpflichtet ist.

Bevor ich in die specielle Erörterung der zu behandelnden Frage eingehe, mögen einige allgemeine Betrachtungen vorausgeschickt werden, welche dazu dienen sollen den Weg zu bezeichnen, der bei der weiteren Untersuchung eingeschlagen werden wird. In der Folge soll der Ausdruck „relatives Volum" stets das Volum der Gewichtseinheit bezeichnen, nachdem mit dem eigentlich hierher passenden Namen „specifisches Volum" etwas Verschiedenes, nämlich der Quotient des specifischen Gewichtes in die Äquivalentzahl, belegt worden ist. Die Bezeichnungen „Molecül, Molecularmasse, Atom etc." sollen in dem Sinne gebraucht werden, wie sie zur Zeit von den Chemikern angewendet werden.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass das relative Volum der Körper in jedem Zustande abhängig sei von deren chemischer Constitution, deren Temperatur und von dem darauf wirkenden Drucke, und zwar in allen Fällen, wo nicht etwa andere nur ausnahmsweise vorhandene Umstände mitwirken; dies möge der Ausdruck

$$V = \xi\,(p,\,t,\,b) \tag{1}$$

bezeichnen, der sich auch in die Form

$$V = \varphi\,(p)\,\psi\,(p,\,t,\,b) \tag{2}$$

bringen lässt.

Hier kann unter p offenbar nur eine Quantität verstanden werden, bezüglich deren wir bei der Untersuchung der Körper zu mehreren

Zahlen gelangen, wie das Moleculargewicht chemischer Individuen für den gasförmigen Zustand, die relativen Gewichte der einzelnen Bestandtheile in allen Fällen, u. a.

Die erwähnte Beziehung ist allgemein und gilt für alle Aggregatzustände der Körper, und wenn es auch scheint, dass im starren Zustande die Krystallform als ein neues Moment auftrete, so ist dies doch nicht der Fall, indem die Krystallform ebenfalls von der chemischen Beschaffenheit, der Temperatur und dem Drucke abhängig ist.

Zu dem übergehend, was bezüglich des Volums gasförmiger Körper bekannt ist, erwähne ich zuvor, dass von nun an, der Kürze wegen, mit dem Ausdrucke Körper und ähnlichen nur chemische Individuen bezeichnet werden sollen.

Die zahlreichen Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Gasen haben längst zu der Überzeugung geführt, dass zwischen dem relativen Volum und der chemischen Zusammensetzung eine sehr einfache Beziehung herrsche, welche man kurz durch folgenden Satz ausdrücken kann:

„Die relativen Volumina gasförmiger Körper verhalten sich umgekehrt, wie die Massen ihrer Molecüle“.

Dieses Gesetz wurde bereits vor längerer Zeit erkannt, und bis in die letzte Zeit vielfach, wenn auch nicht in so einfacher Form behandelt, wie es z. B. unlängst durch Kopp [1]) und Bödeker [2]) geschehen ist. In der neuesten Zeit hat es Cannizzaro [3]) in jener einfachen Weise wieder aufgeführt und entsprechend gewürdigt.

Dasselbe gilt offenbar nur dann in aller Strenge, wenn die zu vergleichenden Gase sich in genau demselben Zustande befinden und der Ausdruck

$$V' : V'' = M'' : M' \qquad (3)$$

setzt voraus, dass der Einfluss der Wärme und des Druckes auf das Volum eliminirt wird. Wenn auch für das relative Volum, das des

---

[1]) Liebig's Anleitung zur Analyse organ. Körper. S. 127 und a. a. O.

[2]) Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase. Göttingen 1857.

[3]) Nuovo Cimento VI. 427 ff. VII. Märzheft, Liguria Medica Giornale 1858, Nr. 5, 6. Ich wiederhole hier der Hauptsache nach das dort Gesagte.

Wasserstoffs als Einheit gewählt wird, so ist unter der vorigen Voraussetzung

$$V' = \frac{1}{M'}. \tag{4}$$

Diese und die Gleichung (2) ergeben für das jeweilige relative Volum gasförmiger Körper

$$V = \frac{1}{M} \psi (p, t, b). \tag{5}$$

Hieraus ersehen wir, dass das oben angeführte Gesetz nur dann die Beobachtungsresultate in aller Schärfe wiedergeben könnte, wenn die Versuche bei genau demselben Zustande der Körper, nicht aber bei derselben absoluten Temperatur und demselben Drucke angestellt würden, wo der Factor $\psi (p, t, b)$ offenbar für verschieden zusammengesetzte Körper nicht gleich sein kann.

Wir bemerken daher, bei Betrachtung jener Beobachtungsresultate, dass die permanenten Gase unter einander in dieser Beziehung besser vergleichbar seien, als die übrigen unter einander und mit den ersteren.

Wir hätten, so lange uns das Wirkungsgesetz der Wärme und des Druckes nicht genau bekannt ist, jenes Gesetz nicht klar zu erkennen vermocht, wenn bei gasförmigen Körpern die Ausdehnung nicht nahezu gleichförmig und bei verschiedenen Gasen so ziemlich gleich erfolgte, so dass jene Beziehung deutlich hervortritt.

In die Sprache der Moleculartheorie übersetzt, lautet jenes Gesetz bekanntlich: „Gleiche Volumina gasförmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl Molecüle“, und hieraus fliesst nebst Anderen die Folgerung: „In allen gasförmigen Körpern ist die gegenseitige Distanz der Molecüle dieselbe“.

Andererseits ist der Begriff des Moleculargewichtes gasförmiger Körper unabhängig von jeder Theorie, indem, wie der Ausdruck (4) sagt, dasselbe gleich ist dem reciproken Werthe des relativen Volums und, wie die Erfahrung beweist, gleich einem ganzzahligen Multiplum des sogenannten Atomgewichtes, wie es die empirische Formel angibt.

Für den flüssigen Zustand der Körper wird eine Vergleichung der relativen Volumina, zum Zwecke der Auffindung des Zusammenhanges mit der chemischen Constitution, mit viel mehr Schwierig-

keiten zu kämpfen haben, da die Ausdehnung durch die Wärme in diesem Falle verschiedenartig und ungleichförmig ist. Bei Betrachtung der oben angedeuteten allgemeinen Beziehung (1), (2) ist zuerst wieder dasselbe zu erwähnen, was bereits dort angeführt wurde, dass unter der chemischen Constitution in solchem Falle nur eine Quantität, eine Masse, zu verstehen sei. Was bereits dort zu bemerken gewesen wäre, habe ich mir bis jetzt vorbehalten, und will vor Allem nochmals darauf hinweisen, worauf schon von dem verewigten C. Gerhardt ausdrücklich aufmerksam gemacht wurde: dass es auf einem Missverständniss beruhe, wenn die Meinung ausgesprochen wird, die von dem letzteren vorgeschlagenen Formeln drückten irgendwie die atomistische Constitution der Verbindungen aus, und es sei sonach jeder Verbindung nur Eine solche Formel beizulegen, oder was dasselbe ist: wenn behauptet wird, der Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff etc. seien verschieden, besässen verschiedenes Volum etc., je nachdem sie im „Radical" oder im „Typus" enthalten wären, oder: eine Verbindung würde ein anderes specifisches Gewicht besitzen, wenn sie nicht so zusammengesetzt wäre, wie es die Gliederung der Formel ausdrückt [1]).

Am allerwenigsten wird man sich hierbei auf Gerhardt selbst berufen dürfen, da er sich von vorne herein gegen solche Zumuthungen verwahrt, und die Unrichtigkeit jener Auffassung der chemischen Formeln bewiesen hat.

Jene Behauptungen setzen offenbar die Überzeugung voraus: wir wüssten bereits etwas über die Constitution oder die Anordnung der Atome, was sich durch eine Formel ausdrücken liesse; dieses ist jedoch leider nicht der Fall, und was jene Formeln anlangt, wird doch nicht bezweifelt werden, dass sie blos dazu dienen, gewisse Beziehungen auszudrücken, die wir durch das Studium der chemischen Reactionen kennen lernen; ferner, dass demnach derselbe Körper mit gleichem Rechte durch mehrere rationelle Formeln bezeichnet werden könne [2]).

---

[1]) Diesen Ansichten begegnet man, wie bekannt, nicht selten. Wohin man durch dieselben trotz vieler anderer Hypothesen gelangen würde, zeigen zum Theile die in der Abhandlung Nordenskiöld's (Pogg. Ann. B. CII, S. 387 ff.) enthaltenen Resultate eines Versuches, die Dichte chemischer Verbindungen theoretisch zu berechnen.

[2]) Vergl. A. Kekulé, Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen — Annalen der Chem. und Pharm. CVI. S. 147.

Durch die richtige Auffassung der chemischen Formeln sind sonach jene Behauptungen vollständig widerlegt, und wir können, wofern es möglich ist, schon jetzt etwas über den Zusammenhang des Volums und der Zusammensetzung zu erfahren, überzeugt sein, dass wir hierbei nicht die Gliederung der Formel, sondern nur die der Zusammensetzung entsprechenden uns bekannten Zahlen zu berücksichtigen haben [1]).

Im Ganzen bin ich der Meinung, dass hier auch die einfache Bemerkung genüge, in der Gleichung $V = \varphi(p)\, c$ könne das zweite Glied auch nur Volum bezeichnen, ausgedrückt durch den reciproken Werth einer Masse.

Was ferner hervorzuheben ist, betrifft den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf das Volum der Flüssigkeiten; da wir das bezügliche Wirkungsgesetz nicht kennen, so wird es sich vor Allem darum handeln, bei Vergleichung der Volumina jene Grösse zu eliminiren. Schon der ganz allgemeine Ausdruck $V = \varphi(p)\, \psi(p, t, b)$ sagt aus, dass man ganz davon abgehen müsse, die Volumina bei derselben absoluten Temperatur in Vergleich zu ziehen, sobald die Beziehung zwischen Volum und Zusammensetzung klar werden soll. Eben so wenig wird es zum Ziele führen, wenn man die Volumina beim Siedepunkte, wo die Ausdehnung durch die Wärme das Maximum erreicht, oder für Temperaturen, welche proportional davon abstehen, vergleicht: denn da wir durch diesen Vergleich bei jeder Substanz zur Kenntniss einer Constanten gelangen wollen, so würde das letztere Verfahren voraussetzen, dass jene Ausdehnung nach einer geraden Linie erfolge, so dass, wenn V_s, v_s, die relativen Volumina zweier Substanzen, beim Siedepunkte V_1, v_1 . . . V_2, v_2 etc. deren relative Volumina bei jenen Temperaturen bezeichnet, der Ausdruck

$$\frac{V_s}{v_s} = \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \ldots = c$$

---

[1]) Sehr eigenthümlich ist jedenfalls der Versuch Dr. H. Schiff's, aus Einer Interpolationsformel für das specifische Gewicht von Lösungen das specifische Gewicht des gelösten Körpers im flüssigen Zustande zu berechnen (Ann. der Chem. und Pharm. CVII. 293 und folg. Hefte). Es ist natürlich, dass eine solche Formel beim Gebrauche jenseits der Grenzen ihrer Anwendbarkeit eine Differenz gegen die Beobachtung ergeben müsse, welche jedoch nicht anders aufgefasst werden darf. Wenn einerseits jener Versuch etwas zur Zeit Unmögliches bezweckt, ist andererseits bezüglich der eigenthümlichen Auffassung einer „100 pc. Lösung" nur zu bemerken, dass diess so wie eine „0 pc. Lösung" ein arger Widerspruch sei.

richtig wäre. Da demselben die Erfahrung widerspricht, so ist man darauf angewiesen, jenen Fall zu wählen, wo die Temperatur das mögliche Minimum erreicht. Dieses tritt für den flüssigen Zustand offenbar beim Schmelzpunkte oder Erstarrungspunkte ein. Die Volumina beim Schmelzpunkte sind jedoch meist unbekannt und wir müssten sonach die Hoffnung aufgeben, schon jetzt zu einem Resultate zu gelangen, wenn uns nicht die Erfahrung die Fehler annähernd kennen gelernt hätte, die wir bei Benützung jener Beobachtungen begehen, welche nicht beim Schmelzpunkte angestellt sind.

Die Wirkung des Druckes ist der der Wärme beinahe entgegengesetzt und der Effect derselben hängt ebenfalls von der chemischen Beschaffenheit ab. Es gilt sonach, was hinsichtlich der Temperatur gesagt wurde, auch hier: dass die relativen Volumina nicht bei demselben Drucke verglichen werden dürfen. Doch diese Schwierigkeit verschwindet zum Theil, sobald man bedenkt, dass die so entstehende Differenz eben wegen des Gegensatzes beider Wirkungen bereits in jenem Temperaturfehler enthalten sei.

Wenn ich endlich darauf hindeute, dass die verschiedenen Körper sich beim Schmelzen so verschieden verhalten, ohne dass wir dafür irgend welchen Grund angeben können, ferner, dass wir als Basis der Vergleichung der Volumina das Wasser, also eine Substanz gewählt haben, die — soweit die Erfahrungen reichen — im Gegensatze zu den meisten übrigen Körpern das kleinste Volum nicht beim Schmelzpunkte, sondern bei einer um 4° C. höheren Temperatur zeigt, so glaube ich die Hauptschwierigkeiten angedeutet zu haben, die in dieser Beziehung einem Versuche wie dem von mir unternommenen, entgegenstehen.

Was die Abweichung der zu benützenden Beobachtungsresultate von der Wahrheit anlangt, ist zu beachten, dass dieselbe durch zwei Momente hervorgebracht wird: durch den Fehler der Beobachtung, und durch die Differenz der wahren Zusammensetzung und der angegebenen, d. i. der Fehler, welcher durch die mangelhafte Reinheit der Substanz entsteht. Da eine solche verunreinigte Verbindung nichts anderes als eine Lösung ist, so kann man auf Grund der Erfahrungen, die bezüglich des specifischen Gewichtes der Lösungen gemacht worden sind, behaupten, dass die durch letztere Ursache hervorgebrachte Abweichung sehr bedeutend werden kann. Dass die Darstellung sehr reiner Verbindungen wohl das Ziel, nicht immer

aber der Erfolg der Bemühungen des Chemikers ist, davon ist derselbe vollkommen überzeugt.

Schreitet man nun zu der Vergleichung des Volums flüssiger Körper mit deren Zusammensetzung, so wird sich offenbar als der beste Anknüpfungspunkt jene Reihe darbieten, deren Glieder alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bestehend, bei solch' geringer Anzahl der Elemente doch eine grosse Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung darbieten.

Bei Betrachtung dieser Verbindungen sind folgende Thatsachen sehr augenfällig.

1. Bei den höher zusammengesetzten Körpern ist das specifische Gewicht im Verhältnisse zu deren Atomgewicht viel geringer als bei den einfacher zusammengesetzten. Als Beispiele dafür führe ich blos an:

Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$,	spec. Gew. =	1·2227	bei 0°	Kopp.
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$,	„ „ =	1·0801	„ 0°	„
Valeriansäure	$C_5\ H_{10}O_2$,	„ „ =	0·9555	„ 0°	„
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$,	„ „ =	0·8347	„ 70°	„
Äthylalkohol	$C_2\ H_6\ O$,	„ „ =	0·8095	„ 0°	„
Caprylalkohol	$C_8\ H_{18}O$,	„ „ =	0·792	„ 17°	Wills.

2. Je grösser die Anzahl der Wasserstoffatome ist, desto geringer zeigt sich das specifische Gewicht (dies ist eigentlich bereits in 1. enthalten), z. B.

Benzol	C_6H_6,	spec. Gew. =	0·8991	bei 0°	Kopp.
Propyl	C_6H_{14},	„ „ =	0·6745	„ 18°	Williams.
Benzoësäure	$C_7H_6\ O_2$,	„ „ =	1·0838	„ 121°	Kopp.
Essigsaures Amyl . .	$C_7H_{14}O_2$,	„ „ =	0·8837	„ 0°	Kopp.

3. Isomere und polymere Verbindungen haben, wie es die Beobachtungen ergeben, nahezu gleiches specifische Gewicht. Bezüglich der isomeren Körper verweise ich auf die von H. Kopp [1]) angeführten Thatsachen; im Übrigen führe ich noch folgende Beispiele an:

Valeral	$C_5\ H_{10}O$	spec. Gew. =	0·8224	bei 0°	Kopp.
Butyryl-Methylür . . .	$C_5\ H_{10}O$	„ „ =	0·827.	„ 0°	Friedel.
Valeriansaures Amyl .	$C_{10}H_{20}O_2$	„ „ =	0·8793	„ 0°	Kopp.

---

[1]) Ann. der Chemie und Pharmacie, Band XCVI, S. 171.

Benzalkohol	$C_7 H_8 O$ spec. Gew.	= 1·0628 bei	0°	Kopp
Phenylsaures Methyl .	$C_7 H_8 O$ „ „	= 0·991. „	15°	Cahours
Butyl-Äthyloxyd . . .	$C_6 H_{14} O$ „ „	= 0·7507 „	?	Wurtz
Diäthylglycol	$C_6 H_{14} O$ „ „	= 0·7993 „	0°	Wurtz
Önanthal	$C_7 H_{14} O$ „ „	= 0·8271 „	17°	Bussy
Laurinsaures Äthyl . .	$C_{14} H_{28} O_2$ „ „	= 0·86.. „	20°	Görgey [1].

Dies alles deutet darauf hin, dass höchst wahrscheinlich das relative Volum im umgekehrten Verhältniss zu dem Atomgewichte, im geraden Verhältnisse zur Anzahl der Atome stehe. Ist diese Beziehung in der That so einfach, so ergäbe sich für das Volum beim Schmelzpunkte

$$V_e = \frac{n}{m} c, \qquad (6)$$

wo m das Atomgewicht [2], n die Anzahl der Atome, c eine Constante bezeichnet, und wenn man das oben (Seite 23) Gesagte in Erwägung zieht, so wird die Wahrscheinlichkeit noch grösser, indem $\frac{m}{n}$ wirklich der Ausdruck einer Masse, nämlich der mittleren Masse des Atoms ist [3]).

Ich habe diesen Zusammenhang bei allen flüssigen Verbindungen bestätigt gefunden, und will nun im Folgenden die Giltigkeit jenes Ausdruckes an vielen Beispielen prüfen, wobei ich — zufolge des bisher Gesagten — das sonst befolgte Verfahren, die Werthe für V zu berechnen und das Resultat mit der Beobachtung zu vergleichen, ganz aufgeben werde.

Zuerst will ich jene Kriterien entwickeln, die als Beweis für die Wahrheit jenes Satzes dienen sollen.

---

[1]) Die specifischen Gewichte stimmen nicht sehr gut überein; doch ist zu bedenken, dass, wenn dieselben beim Schmelzpunkte gleich sind, sie wegen der verschiedenen Ausdehnung der Substanzen bei anderen Temperaturen differiren müssen.

[2]) Die jetzt gebräuchlichen Formeln drücken das Moleculargewicht im gasförmigen Zustande aus. Im flüssigen Zustande hingegen ist das Moleculargewicht wahrscheinlich ein Multiplum jener Grösse. Doch ist dies hier von keiner Wichtigkeit, da auch in diesem Falle $\frac{N}{M} = \frac{n}{m}$ ist.

[3]) Der Begriff des mittleren Atomgewichtes ist bereits von W. Wertheim (Ann. chem. phys. 3, XII) und von C. Garnier (Comptes rendus XXXV. 278) aufgestellt worden.

Wenn das specifische Gewicht beim Schmelzpunkte mit s berechnet wird, so kann der Ausdruck (6) auch umgewandelt werden in

$$(7) \qquad c = \frac{m}{ns}.$$

Ich werde im Folgenden stets so verfahren, dass ich nach dieser Formel aus dem beobachteten Atomgewicht (m'), der Atomzahl (n') und dem beobachteten specifischen Gewichte (s') die Grösse c berechne: der jeweilig erhaltene Werth, welcher voraussichtlich meist von c etwas abweichen wird, möge mit c' berechnet werden.

Der Werth von c ist sogleich gefunden, sobald man sich erinnert, dass das specifische Gewicht des Wassers bei 0° als Einheit angenommen ist, wornach $c = \frac{H_2O}{4s} = \frac{18}{4} = 4{\cdot}5$ ist.

Um nun die Grenzen bezeichnen zu können, innerhalb deren c' eingeschlossen ist, wofern der Ausdruck (6) Geltung hat, muss der Einfluss der Fehler in m', n', s' auf c betrachtet werden, nachdem über die Grösse dieser Fehler eine Andeutung vorliegt.

Die Zahl m' ist jedenfalls die am genauesten bestimmte, obwohl nicht zu vergessen ist, dass wir zwar die Äquivalente oder Atomgewichte der Elemente ziemlich genau kennen; diese Genauigkeit aber nicht sehr weit geht, so dass bei hoch zusammengesetzten Körpern, wo die Fehler mit grossen Factoren multiplicirt werden, m' von der Wahrheit nicht unerheblich abweichen kann. Hierbei gehe ich offenbar von keiner Annahme, auch nicht von der aus, dass die Äquivalentzahlen ganzzahlige Multipla des Wasserstoff-Äquivalentes, dieses nun = 2 oder = 4 gesetzt, darstellen.

Die Richtigkeit der Zahl n', wie sie jetzt unsere Formeln ergeben, hängt zusammen mit der Richtigkeit der Annahme, dass die unorganischen Radicale und die sogenannten elementaren Körper wirklich einfach und unzerlegbar seien. Was hierüber zu bemerken ist, behalte ich mir für später vor, doch erwähne ich hier noch, dass ich zwar der Gewohnheit nach mich der Bezeichnung H = 1, O = 16, C = 12, S = 32 etc. bediene, in der Rechnung jedoch davon ausgehe, dass man auf Grund von Thatsachen [1] die Atomgewichte des Sauerstoffes etc. wieder wie früher (8, 6, 16 etc.) belassen müsse; so dass z. B. für Amyl: $C_{10}H_{22}$ $n' = 42$, für Buttersäure: $C_4H_8O_2$ $n' = 20$ etc.

[1] Vergl. Weltzien in den Annalen der Chemie und Pharmacie, CVIII. Bd., 33.

Das beobachtete specifische Gewicht anlangend, ist zweierlei zu bemerken:

a) Dasselbe ist meist bei Temperaturen bestimmt, welche bedeutend vom Schmelzpunkte entfernt sind, bei manchen Substanzen sogar sehr nahe dem Siedepunkte [1]). Es wäre daher die Beobachtung auf den Schmelzpunkt zu reduciren: da jedoch hierzu meist die nöthigen Data fehlen, so muss untersucht werden, wie weit ungefähr in jenen Fällen s' von s abweichen könne. Zu diesem Zwecke führe ich einige Zahlen, bezüglich der Ausdehnung mehrerer Flüssigkeiten an, die den Bestimmungen H. Kopp's und J. Pierre's entnommen sind.

	Volum bei Schmelzp. (t_a)	Volum bei t_n	Volum bei t_s — 30°	Volum bei Siedep. (t_s)
Essigsaures Äthyl	?	1·000 (—30°)	1·1095 (50°)	1·1629 (80°)
Äthylalkohol	?	1·000 (—30°)	1·0888 (50°)	1·1313 (80°)
Naphthalin ..	1·000 (79°2)	.	1·1050 (190°)	1·1411 (220°)
Oxalsaures Methyl ...	1·000 (50°)	.	1·1097 (140°)	1·1522 (170°)
Benzoësäure.	1·000 (121°4)	.	1·1020 (230°)	1·1353 (260°)

Aus diesen wenigen Beispielen ersieht man, dass in Fällen, wo das specifische Gewicht bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte bestimmt ist, wie bei Aldehyd ($t_s = 22°$ specifisches Gewicht bestimmt bei 0°), Methylbromür ($t_s = 13°$ specifisches Gewicht bestimmt bei 0°) u. a., das specifische Gewicht im Maximo um $\frac{1}{10}$ zu niedrig gegen das des Schmelzpunktes sein kann, was später berücksichtigt werden wird.

b) Um bestimmen zu können, wie weit ungefähr die Beobachtungsresultate sich von der Wahrheit entfernen können, mögen folgende Beispiele aufgeführt werden, wo starke Differenzen der Resultate auftreten. Die zweite Beobachtung soll immer als die richtige betrachtet werden.

---

[1]) Bestimmungen, die jenseits des Siedepunktes und bei ungewöhnlichem Drucke ausgeführt wurden, werde ich natürlicher Weise nicht anführen.

	s'			$\frac{A-B}{B} = d$
Amyl	0·7704 bei 11°	Frankland		+ 0·046
	0·7365 „ 18°	Williams		
Essigsaures Methyl. .	0·8668 „ 0°	Pierre		— 0·093
	0·9562 „ 0°	Kopp		
Buttersaures Methyl .	1·0293 „ 0°	Pierre		+ 0·132
	0·9091 „ 0°	Kopp		
Zimmtsaures Äthyl. .	1·126 „ 0°	E. Kopp		+ 0·056
	1·0656 „ 0°	H. Kopp		
Amyljodür	1·5277 „ 0°	Frankland		+ 0·041
	1·4676 „ 0°	Kopp		
Schwefelcyanmethyl .	1·1317 „ 0°	Cahours		+ 0·043
	1·0879 „ 0°	Pierre		

In den angeführten Fällen ist es zwar klar, dass die erstangeführte Beobachtung unrichtig sei, und es herrscht kein Zweifel darüber, welche man zu wählen habe; wenn man aber bedenkt, dass in sehr vielen Fällen blos Eine Beobachtung vorliegt, ferner, dass auch bei vorzüglichen Beobachtern der Fall eintreten kann, dass die benützte Substanz nicht vollkommen rein war, so muss man zugeben, dass, wie die angeführten Differenzen zeigen, die Abweichung des Beobachtungsresultates von der Wahrheit (die als Beobachtungsfehler aufgeführt werden wird) im Maximo leicht $\pm$ 0·130 betragen kann.

Wenn nun letzterer Fehler mit Δs, jene Abweichung wegen Bestimmung oberhalb des Schmelzpunktes mit Ds bezeichnet wird, und um den Einfluss der beiden, nachdem m' und n' als richtig angenommen wird, auf c zu bestimmen

$$c' = \frac{m'}{n' s'} = c \pm \Delta c = \frac{m}{n(s - Ds \pm \Delta s)}$$

gesetzt wird, so ergibt sich

$$(8) \qquad \pm \Delta c = \frac{Ds \mp \Delta s}{s - Ds \pm \Delta s}$$

Da nun der Reductionsfehler ein Maximum von 0·10, der Beobachtungsfehler ein Maximum von 0·13 erreichen kann, so ergibt sich hieraus:

1. Dass für Beobachtungen, die ungefähr beim Schmelzpunkte angestellt wurden, c' schwanken könne zwischen den Werthen 3·982....5·287.

2. Dass für Beobachtungen bei höheren Temperaturen c' im höchsten Falle den Werth 5·842 erreichen könne.

Im Ganzen müssen sonach, wofern der oben aufgestellte Ausdruck (6) Giltigkeit hat, folgende Bedingungen erfüllt sein [1]).

1. Der Werth von c' darf die Grenzen 3·98 .... 5·84 nicht überschreiten.

2. Bei guten Beobachtungen, die nicht zu entfernt vom Schmelzpunkte angestellt wurden, darf c' nicht bedeutend von 4·50 abweichen.

3. Bei guten Beobachtungen, die zu weit vom Schmelzpunkte angestellt sind, muss c' grösser als 4·50 sein, jedoch darf dessen Werth nicht bedeutend über 5·00 hinausgehen.

4. Bei allen Beobachtungen, die nicht entfernt vom Schmelzpunkte gemacht wurden, darf c' nicht grösser werden als 5·28.

Diese Bedingungen sind, wie die weiter unten folgende Zusammenstellung beweist, vollkommen erfüllt, und es gereicht mir in doppelter Beziehung zur grössten Befriedigung, sagen zu können, dass soweit H. Kopp's Beobachtungen reichen, nirgends eine bedeutende Abweichung im Sinne der Beobachtungsfehler auftritt.

Das jetzt Gesagte bestätigt sich zwar durchgehends bei jenen Körpern, die blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bestehen, bei allen andern hingegen scheint es ein Widerspruch zu sein, sobald man die folgenden Zahlen betrachtet:

Name	Formel	s'	t	Beobachter	m'	n'	c'
Amylchlorür . .	$C_5H_{11}Cl$	0·8859	0°	Kopp	106·5	22	5·47
Acetylchlorür .	C_2H_3ClO	1·1305	0°	Kopp	78·5	10	6·94
Einf. gechlortes Methylchlorür	CH_2Cl_2	1·3440	18	Regnault	85	6	10·54
Chloral	$C_2HCl_3O_2$	1·5183	0°	Kopp	163·5	12	8·97
Amylbromür . .	$C_5H_{11}Br$	1·1658	0°	Pierre	151	22	5·89
Äthyljodür . . .	C_2H_5J	1·9755	0°	Pierre	156	10	7·89
Cyanphenyl . .	C_7H_5N	1·0236	0°	Kopp	103	20	5·04
Cyanmethyl . .	C_2H_3N	0·8347	0°	Kopp	41	8	6·14
Chlorschwefel .	SCl	1·7055	0°	Kopp	67·5	3	13·20
Chlorzinn . . .	$SnCl_2$	2·2671	0°	Pierre	129	3	18·96

[1]) Ich habe der Einfachheit der Rechnung wegen vorgezogen, der Constanten c den Werth 4·5 zu lassen. Auch sind in diesem Falle die Differenzen augenfälliger

Doch eben jetzt ist der Augenblick gekommen, wo ich an das bezüglich der Anzahl der Atome Gesagte erinnern muss:

Die bisher angenommenen Werthe für n stützen sich auf die Annahme, dass die sogenannten elementaren Körper oder Grundstoffe wirklich einfach, unzerlegbar, somit k e i n e chemischen Verbindungen seien; so dass mit a die Anzahl der erhaltenen Atome bezeichnet, a für alle sogenannten Grundstoffe gleich, in der Rechnung somit stets $= 1$ gesetzt werden müsse.

Abgesehen davon, dass dieselbe der bisher erlangten allgemeinen Naturanschauung widerspricht, ist bereits an Thatsachen mehr dagegen, als dafür vorhanden, so dass es durchaus nicht gewagt erscheinen kann, was schon vielfach geschehen: diese Hypothese gänzlich aufzugeben. — Jenes Gesetz bestätigt sich dann vollkommen. Doch wird es nun scheinen, als ob jetzt für die Bestimmung des Werthes von n alle Basis verloren wäre.

Diese Schwierigkeit wird indess gehoben, sobald man, wie ich versuchte, folgenden Weg einschlägt:

Bei der Reihe $C_a\ H_b\ O_c$ hat es sich durchgehends gezeigt, dass, sobald für $H = 1$, $a = 1$, für $C = 12$ und $O = 16$, $a = 2$ gesetzt wird, obiges Gesetz durchaus bestätigt wird; sobald sich dieses nur an einer Reihe von Verbindungen bewährt hat, welche eine so mannigfache Zusammensetzung zeigen, so darf man mit Recht behaupten, dass die Form jenes Ausdruckes die richtige sei, dass hingegen von den bei anderen Verbindungen substituirten Zahlen eine oder mehrere unrichtig seien. Da wir nun in diesen Fällen blos über den Werth der Zahl n, oder eigentlich bezüglich der anderen Elemente über a im Unklaren sind, so wird diese aus Beobachtungen zu bestimmen sein. Wenn man sonach von der Reihe $C_a\ H_b\ O_c$ ausgehend, weiter fortschreitet, indem man allmählich andere Verbindungen in Betracht zieht, wo ein anderes sogenanntes Element zu jenen tritt, hierauf ein drittes u. s. f., so ist man im Stande, sofern genug Beobachtungen vorhanden sind, a für jedes Element, wenn auch nur ganz im Rohen, zu bestimmen. Ich verfuhr auch durchgehends so, dass ich die Verbindungen derart ordnete, dass jede folgende ein anderes Element mehr enthielt, hierauf in jeder solchen Reihe aus den zuverlässigsten Beobachtungen den Werth für n aus der Formel (7) berechnete, und hieraus, nach Abzug der für die übrigen Elemente bereits bekannten Zahlen, a ganz im Rohen für jedes neueintretende Element bestimmte,

welcher Werth dann durchgehends angewendet wurde. Jeder nun, der dem Ausdrucke (6) kein Vertrauen schenkt, weil derselbe nach der ursprünglichen Deutung der Zeichen blos Einer Reihe von Verbindungen genügt, wird vielleicht behaupten, meine Art des Verfahrens sei ein Herumgehen im Kreise, wo durch eine Formel, deren Richtigkeit nicht erwiesen ist, unbekannte Grössen berechnet werden sollen: dennoch wird man wenigstens dies allgemein zugeben müssen, dass jener Ausdruck sich bewährt, wenn für dasselbe Element in allen Verbindungen ein bestimmter Werth für α substituirt wird.

Ich will auch keineswegs mehr behauptet haben, und meine durchaus nicht, dass an der Art und Weise etwas gelegen sei, wie ein Gesetz in die zur Zeit herrschende Sprache übersetzt wird; früher oder später gelangt man dennoch zu einer Einheit der Anschauung und des Ausdruckes, wie es sich z. B. bei dem oben angeführten Gesetz, bezüglich der Gase, gezeigt hat. Ebenso ist es möglich, dass das eben besprochene Zeichen n später nicht „Anzahl der Atome", sondern anderswie benannt wird.

Man wird mir es hiernach gewiss verzeihen, wenn ich, von obigem Gesetze ausgehend, mich ausdrücke: Dass die sogenannten Grundstoffe eben auch chemische Verbindungen seien, dass die Anzahl der im Wasserstoff ($H = 1$) enthaltenen Atome $= 1$ gesetzt, die Anzahl der im Sauerstoff ($O = 16$) so wie der im Kohlenstoff ($C = 12$) enthaltenen annähernd $= 2$, der im Chlor ($Cl = 35{\cdot}5$) enthaltenen ungefähr $= 5$, der in Brom ($Br = 80$) enthaltenen ungefähr $= 6{\cdot}5$ sei [1]) u. s. f.

Nunmehr gelange ich dazu, die Beweise für die Giltigkeit des Ausdruckes $V_e = \frac{n}{m} c$ mit Berücksichtigung der bisher entwickelten Momente anzuführen, wobei ich mich derselben Zeichen wie früher bediene.

Es lag nicht in meiner Absicht, alle bisher bekannten Beobachtungen aufzuführen, sondern so zu verfahren, dass jede Reihe von Verbindungen möglichstgut vertreten sei. Unverlässliche Beobachtungen, solche, die blos die Einheiten oder die erste Decimale angeben, mussten natürlich ausgeschieden werden. Den grössten Theil des Materials verdanke ich der in H. Kopp's Abhandlungen enthaltenen

---

[1]) Es wird gewiss Niemand behaupten wollen, es müssten für $H = 1$, $\alpha = 1$ gesetzt die Werthe von α ganze Zahlen darstellen, sobald man berücksichtigt, was wir in dieser Beziehung über „chemische Verbindungen" wissen.

Zusammenstellung. Die letztangeführte Beobachtung ist immer die zur Rechnung benützte. Die chemischen Formeln sind so geschrieben, wie es dem hier beabsichtigten Zwecke entspricht, so dass die isomeren Verbindungen, die Anzahl der Atome etc. leicht ersichtlich werden. Wo die Beobachtung allzu nahe dem Siedpunkte angestellt ist, wird dies durch die neben angegebene Siedetemperatur bemerkt.

A. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

$$C = 12 \quad H = 1 \quad O = 16$$
$$a = 2 \quad a = 1 \quad a = 2$$

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Amylhydrür...	C_5H_{12}	0·6385	14	Frankland	72	22	5·12	$ts = 30°$
Benzol	C_6H_6	0·85	15·5	Faraday				
		0·85	19	Mitscherl.				
		0·8991	0	Kopp	78	18	4·82	$ts = 80°$
Propyl	C_6H_{14}	0·6745	18	Williams	86	26	4·90	$ts = 68°$
Butyl	C_8H_{18}	0·694	18	Kolbe				
		0·7057	0	Wurtz				
		0·6945	18	Williams				
		0·7135	0	Kopp	114	34	4·69	
Naphthalin....	$C_{10}H_8$	0·9774	79·2	Kopp	128	28	4·67	Schmp. = 79·2°
Cymol	$C_{10}H_{14}$	0·8576	16	Noad				
		0·861	14	Gerh. u. Cah.				
		0·8778	0	Kopp	134	34	4·49	
Amyl	$C_{10}H_{22}$	0·7704	11	Frankland				
		0·7365	18	Williams	142	42	4·59	
Caproyl	$C_{12}H_{26}$	0·7568	18	Williams	170	50	4·48	
Methylalkohol .	CH_4O	0·798	20	Dum. u. Pel.				
		0·8052	5	Delffs				
		0·807	9	Deville				
		0·8207	0	Pierre				
		0·8031	16·9	Kopp (1847)				
		0·7938	25	Kopp (1845)				
		0·8142	0	Kopp (1855)	32	8	4·91	$ts = 60°$
Ameisensäure .	CH_2O_2	1·2353	12	Liebig				
		1·2227	0	Kopp	46	8	4·70	
Aldehyd	C_2H_4O	0·790	18	Liebig				
		0·8055	0	Pierre				
		0·8009	0	Kopp	44	10	5·47	$ts = 22°$

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1·0622	16	Sébille Aug.				
		1·063	16	Mollerat				
		1·0635	10	Delffs				
		1·065	13	Persoz				
		1·0635	15	Mohr				
		1·0801	0	Kopp	60	12	4·62	
Ameisens. Äthyl	$C_2H_4O_2$	0·9984	0	Kopp	60	12	5·00	$ts = 33°$
Äthylalkohol ..	C_2H_6O	0·7924	17·9	Gay Lussac				
		0·7925	18	Dum. u. Boul.				
		0·809	5	Delffs				
		0·8151	0	Pierre				
		0·791	20	Meissner				
		0·7996	15	Kopp				
		0·8062	0	Muneke				
		0·790	20	Connell				
		0·8095	0	Kopp	46	12	4·73	$ts = 78°$
Aceton	C_3H_6O	0·7921	18	Liebig				
		0·8144	0	Kopp	58	14	5·08	$ts = 56°$
Propionylhydrür	C_3H_6O	0·79	15	Guckelb.	58	14	5·24	$ts = 55\ldots65°$
Essigs. Methyl .	$C_3H_6O_2$	0·919	22	Dum. u. Pel.				
		0·8668	0	Pierre				
		0·9562	0	Kopp	74	16	4·83	$ts = 55°$
Ameisens. Äthyl	$C_3H_6O_2$	0·912	?	Liebig				
		0·9157	18	Gehlen				
		0·9255	15·7	Kopp				
		0·9357	0	Pierre				
		0·9394	0	Kopp	74	16	4·92	$ts = 55°$
Propionsäure ..	$C_3H_6O_2$	0·9911	25·2	Kopp				
		1·0161	0	Kopp	74	16	4·55	
Essigsäure-Anhydrid	$C_4H_6O_3$	1·073	20·5	Gerhardt				
		1·0969	0	Kopp	102	20	4·64	
Oxals. Methyl ..	$C_4H_6O_4$	1·1566	50	Kopp	118	22	4·65	
Butyral	C_4H_8O	0·800	15	Guckelb.				
		0·821	22	Chancel	72	18	4·87	$ts = 70°$
Essigs. Äthyl ..	$C_4H_8O_2$	0·866	7	Thenard				
		0·9055	17·5	Marsson				
		0·89	15	Liebig				
		0·8922	15	Delffs				
		0·9069	0	Pierre				
		0·9105	0	Kopp	88	20	4·82	$ts = 74°$

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Buttersäure ...	$C_4H_8O_2$	0·9675	25	Chevreul				
		0·963	15	Pel. u. Gélis				
		0·973	7	Delffs				
		0·9817	0	Pierre				
		0·9886	0	Kopp	88	20	4·45	
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0·7119	24·8	Gay Lussac				
		0·713	20	Dum. u. Boul.				
		0·728	7	Delffs				
		0·7358	0	Pierre				
		0·7366	0	Kopp	74	20	5·02	$ts = 34°$
Butylalkohol ..	$C_4H_{10}O$	0·8032	18·5	Wurtz	74	20	4·60	
Furfurol	$C_5H_4O_2$	1·1006	16	Stenhouse				
		1·168	16	Fowness	96	18	4·56	
Oxals. Äthyl-Methyl	$C_5H_8O_4$	1·127	?	Chancel	132	26	4·51	
Butyryl-Methylür	$C_5H_{10}O$	0·827	0	Friedel	86	22	4·72	
Valeral.......	$C_5H_{10}O$	0·818	?	Trautwein				
		0·8009	20	Personne				
		0·820	22	Chancel				
		0·8224	0	Kopp	86	22	4·75	
Valeriansäure..	$C_5H_{10}O_2$	0·944	10	Trommsd.				
		0·930	12·5	Trautwein				
		0·932	28	Chevreul				
		0·941	14	Chevreul				
		0·9403	15	Personne				
		0·937	16	Dum. u. Stas				
		0·935	15	Delffs				
		0·9555	0	Kopp	102	24	4·44	
Propions. Äthyl	$C_5H_{10}O_2$	0·9231	0	Kopp	102	24	4·59	
Butters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	0·9045	15·5	Kopp				
		1·0293	0	Pierre				
		0·9091	0	Kopp	102	24	4·67	
Kohlens. Äthyl.	$C_5H_{10}O_3$	0·975	19	Ettling				
		0·9998	0	Kopp	118	26	4·54	
Amylalkohol ..	$C_5H_{12}O$	0·8158	18	Rieckher				
		0·8184	15	Cahours				
		0·818	14	Delffs				
		0·8271	0	Pierre				
		0·8139	16·2	Kopp				
		0·8137	15	Kopp				
		0·8248	0	Kopp	88	24	4·36	

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Oxalsaur. Äthyl	$C_6H_{10}O_4$	1·086	12	Delffs				
		1·0929	7·5	Dum. u. Boul.				
		1·1016	0	Kopp	146	30	4·43	
Butyryl-Äthylür	$C_6H_{12}O$	0·833	0	Friedel	100	26	4·61	
Ameisens. Amyl	$C_6H_{12}O_2$	0·884	15	Delffs				
		0·8945	0	Kopp	116	28	4·62	
Essigsaur. Butyl	$C_6H_{12}O_2$	0·8845	16	Wurtz	116	28	4·68	
Butters. Äthyl.	$C_6H_{12}O_2$	0·9019	0	Pierre				
		0·9041	0	Kopp	116	28	4·51	
Capronsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	0·922	26	Chevreul	116	28	4·49	
Milchsäure . . .	$C_6H_{12}O_6$	1·215	20·5	G. Lus. u. Pel.	180	36	4·11	
Butyl - Äthyl-oxyd.	$C_6H_{14}O$	0·7507	?	Wurtz	92	28	4·37	
Diäthylglycol .	$C_6H_{14}O$	0·7993	0°	Wurtz	92	28	4·11	
Benzoylhydrür.	C_7H_6O	1·043	?	Wöh. u. Lieb.				
		1·0636	0	Kopp	106	22	4·53	
Benzoësäure. . .	$C_7H_6O_2$	1·0838	121·4	Kopp	122	24	4·68	Schp. = 121·4°
Salicylhydrür .	$C_7H_6O_2$	1·173	13·7	Piria	122	24	4·34	
Benzalkohol . . .	C_7H_8O	1·059	?	Cannizzaro				
		1·0628	0	Kopp	108	24	4·23	
Phenyls. Methyl	C_7H_8O	0·991	15	Cahours	108	24	4·54	
Önanthal	$C_7H_{14}O$	0·8271	7	Bussy	114	30	4·59	
Essigsaur. Amyl	$C_7H_{14}O_2$	0·863	10	Delffs				
		0·8572	21	Kopp				
		0·8837	0	Kopp	130	32	4·59	
Valerians. Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	0·894	13	Otto				
		0·870	13·5	Delffs				
		0·869	14	Berthelot				
		0·8829	0	Kopp	130	32	4·60	
Monobutyrin . .	$C_7H_{14}O_4$	1·088	?	Berthelot	162	36	4·15	
Benzoës. Methyl	$C_8H_8O_2$	1·10	17	Dum. u. Pel.				
		1·1026	0	Kopp	136	28	4·45	
Salicyls. Methyl	$C_8H_8O_3$	1·18	10	Cahours				
		1·1843	20·5	Delffs				
		1·1969	0	Kopp	152	30	4·23	
Buttersäure-Anhydrid	$C_8H_{14}O_3$	0·978	12·5	Gerhardt	158	36	4·49	
Bernsteinsaures Äthyl	$C_8H_{14}O_4$	1·036	?	Arcet				
		1·0718	0	Kopp	174	38	4·27	
Methyl-Butyron	$C_8H_{16}O$	0·827	16	Limpricht	128	34	4·55	
Caprylsäure. . .	$C_8H_{16}O_2$	0·99	20	Fehling	144	36	4·04	

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	0·823	19	Railton			
		0·792	17	Wills	130	36	4·55
Benzoës. Äthyl	$C_9H_{10}O_2$	1·06	18	Deville			
		1·0539	10·5	Dum. u. Boul.			
		1·049	14	Delffs			
		1·0657	0	Kopp	150	32	4·40
Zimmts. Methyl....	$C_{10}H_{10}O_2$	1·106	?	E. Kopp	162	34	4·30
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	0·9832	0	Kopp	148	34	4·43
Valeriansäure-Anhyd.	$C_{10}H_{18}O_3$	0·934	15	Chiozza	186	44	4·52
Valerians. Amyl....	$C_{10}H_{20}O_2$	0·8793	0	Kopp	172	44	4·45
Amyläther.	$C_{10}H_{22}O$	0·7994	0	Wurtz	158	44	4·49
Zimmts. Äthyl	$C_{11}H_{12}O_2$	1·13	?	Marchand			
		1·126	0	E. Kopp			
		1·0656	0	Kopp	176	38	4·35
Butyl-Butyron	$C_{11}H_{22}O$	0·828	20°	Limpricht	170	46	4·48
Dibutyrin	$C_{11}H_{22}O_6$	1·081	?	Berthelot	250	56	4·13
Benzoës. Amyl.....	$C_{12}H_{16}O_2$	1·0039	0	Kopp	192	44	4·36
Butyridin	$C_{14}H_{26}O_7$	1·084	?	Berthelot	306	68	4·17
Laurins. Äthyl	$C_{14}H_{28}O_2$	0·86	20	Görgey	228	60	4·42
Benzoë-Cuminsäure Anhydrid	$C_{17}H_{16}O_3$	1·115	23	Gerhardt	268	56	4·29
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	0·8347	70	Kopp	284	76	4·47

Bei all' den aus der Reihe $C_a H_b O_c$ aufgeführten Beispielen erfüllen die Werthe unter c' derart die entsprechenden Bedingungen, und folgen bei guten Beobachtungen wirklich, wie vorausgesagt war, den Siedepunkt-Differenzen, dass kein Zweifel an der Richtigkeit des obigen Ausdruckes übrig bleibt.

Nur zwei Fälle sind mir vorgekommen, wo sich eine allzu bedeutende Abweichung in c' zeigt. Sie sind:

Wasserstoffhyperoxyd	H_2O_2	1·452	?	Thénard	34	6	3·90
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1·28	15	Pelouze			
		1·27	10	Chevreul	92	20	3·62

Erstere Beobachtung wäre wohl noch zu wiederholen, die letztere anlangend ist hingegen zu bemerken, dass wegen des Charakters dieser Substanz ein bedeutender Beobachtungsfehler möglich ist, und über die Methode nichts erwähnt wird.

Zu den ferneren Verbindungen übergehend, will ich, um Missverständnissen vorzubeugen, nochmals bemerken, dass von nun an

die Werthe der a viel ungenauer werden müssen als in der vorigen Reihe, indem sie stets aus Verbindungen eines neu eintretenden Elements mit jener Reihe berechnet sind, wornach sich die früheren Fehler in n sammt den Beobachtungs- und Reductions-Differenzen auf den zu berechnenden Werth werfen müssen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass ich für die ferneren Elemente die Zahl a fast immer etwas grösser annahm, als sie sich in der Rechnung nach Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse ungefähr ergeben hatte; und zwar, weil ich darauf Rücksicht nehmen musste, dass ich oben, um die Beweisführung nicht allzu vage erscheinen zu lassen, die Ausdehnung vom Schmelz- bis nahe zum Siedepunkte im höchsten Fall zu $\frac{1}{10}$ angenommen. Da hingegen bei den folgenden Verbindungen, wie es die Forschungen J. Pierre's und H. Kopp's [1]) ergeben, die Ausdehnung bedeutend stärker ist, so hätten hier in c bedeutendere Schwankungen nach aufwärts vorkommen müssen, was zwar durch grössere Zahlen in a vermieden wurde, hingegen nun der wahre Werth von c, wie Kopp's Beobachtungen genügend bezeugen, auf ungefähr 4·1 herabgerückt wurde, woraus nach (8) die untere Grenze für c' bei 3·63 liegt. Wer mir in der Discussion bis hieher gefolgt ist, wird die folgenden Fälle, wo eine stärkere Differenz ohnehin zu erwarten steht, nicht für Ausnahmen halten:

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Schwefelsäure	H_2SO_4	1·842	10	Marignac	98	14·5	3·67	
Selensäure [2])	H_2SeO_4	2·6...	?	Mitscherlich	146	15	3·76	
Blausäure ...	CHN	0·7058	7	Gay Luss.				
		0·6960	18	Gay Luss.				
		0·710	6	Trautwein				
		0·706	2·8	Cooper	27	6	6·37	$ts = 27°$
Chlorhydrin .	$C_3H_7ClO_2$	1·31..	?	Berthelot	110·5	22	3·83	

Ausser diesen sind mir keine zuverlässigen Beobachtungen bekannt, welche eine bedeutende Abweichung ergeben hätten. Im Folgenden werde ich auch hier und da, wo die Beobachtungen entfernter vom Siedepunkte angestellt sind, durch Beifügung der Siedetemperatur ($ts = ..$) auf den entsprechenden Gang des Werthes c' aufmerksam machen.

---

[1]) Vergl. die Zusammenstellung, Ann. der Chemie und Pharm. XCVI, S. 304.

[2]) Für Se = 40, α = 5·0 gesetzt.

B. Chlorhaltige Verbindungen.

$Cl = 35{\cdot}5$

$a = 5{\cdot}0$

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Acetylchlorür	C_2H_3ClO	1·125	11	Gerhardt				
		1·1305	0	Kopp	78·5	14	4·96	$ts = 55°$
Äthylchlorür	C_2H_5Cl	0·874	5	Thénard				
		0·9214	0	Pierre	64·5	14	5·00	$ts = 11°$
Äthylchlorcarbonat	$C_3H_5ClO_2$	1·139	15	Cahours	108·5	20	4·76	
Chlormilchsaures Äthyl . .	$C_5H_9ClO_2$	1·097	0	Wurtz	136·5	28	4·44	
Amylchlorür	$C_5H_{11}Cl$	0·8958	0	Pierre				
		0·8859	0	Kopp	106·5	26	4·62	
Benzoylchlorür	C_7H_5ClO	1·196	?	Wöhler u. Liebig				
		1·250	15	Cahours				
		1·2324	0	Kopp	140·5	26	4·12	
Cinnamylchlorür	C_9H_7ClO	1·207	?	Cahours	166·5	32	4·31	
Cumylchlorür	$C_{10}H_{11}ClO$	1·070	15	Cahours	182·5	38	4·48	
Gechlortes Methylchlorür .	CH_2Cl_2	1·3440	18	Regnault	85	14	4·52	
Zweif. gechlortes Äthylen .	$C_2H_2Cl_2$	1·250	15	Regnault	97	16	4·85	$ts = 35° \ldots 40°$
Gechlortes Äthylenchlorür .	$C_2H_3Cl_2$	1·422	17	Regnault	98	17	4·05	
Einf. gechl. Äthylchlorür .	$C_2H_4Cl_2$	1·174	17	Regnault				
		1·2407	0	Pierre	99	18	4·35	

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Äthylenchlorür	$C_2H_4Cl_2$	1·247	18	Liebig				
		1·256	12	Regnault				
		1·2803	0	Pierre	99	18	4·29	
Einfach gechlortes Methyloxyd	$C_2H_4Cl_2O$	1·315	20	Regnault	115	20	4·38	
Zweif. gechl. essigs. Methyl	$C_3H_4Cl_2O_2$	1·25	?	Malaguti	143	24	4·76	
Propylenchlorür	$C_3H_6Cl_2$	1·151	?	Cahours	113	22	4·46	
Zweif. gechlortes ameisensaures Äthyl	$C_3H_4Cl_2O_2$	1·261	16	Malaguti	143	24	4·87	$ts = ?$
Zweif. gechlortes essigsaures Äthyl	$C_4H_6Cl_2O_2$	1·301	12	Léblanc	157	28	4·31	
Butylenchlorür	$C_4H_8Cl_2$	1·112	18	Kolbe				
		1·0953	0	Kopp	127	26	4·46	
Chlorobenzol	$C_7H_6Cl_2$	1·245	16	Cahours	161	32	4·37	
Chloroform	$CHCl_3$	1·497	?	Swan				
		1·491	17	Regnault				
		1·500	15·5	Gregory				
		1·480	18	Liebig				
		1·5252	0	Pierre	119·5	18	4·33	
Chloral	$C_2HCl_3O_2$	1·502	18	Liebig				
		1·5183	0	Kopp	163·5	24	4·49	
Trichloressigsäure	$C_2HCl_3O_2$	1·615	46	Dumas	163·5	24	4·22	Schmelzp. 46°

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Einf. gechl. Äthylenchlorür	$C_2H_3Cl_3$	1·422	17	Regnault				
		1·4223	0	Pierre	133·5	22	4·21	
Zweif. gechl. Äthylchlorür .	$C_2H_3Cl_3$	1·372	16	Regnault				
		1·3465	0	Pierre	133·5	22	4·50	$ts = 75$
Gechlortes Propylenchlorür	$C_3H_5Cl_3$	1·347	?	Cahours	147·5	26	4·22	($ts = 170°$)
Dreifach gechl. essigs. Äthyl	$C_4H_5Cl_3O_2$	1·367	?	Léblanc	191·5	32	4·38	
Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$	1·45	7	Mitscherlich	181·5	30	4·17	
Kohlensuperchlorid	CCl_4	1·56	?	Kolbe				
		1·567	12	Riche				
		1·599	?	Regnault				
		1·6298	0°	Pierre	154	22	4·29	
Übergechlortes Äthylen . .	C_2Cl_4	1·619	20	Regnault				
		1·6490	0	Pierre	166	24	4·19	
Chloraldehyd	C_2Cl_4O	1·608	18	Malaguti	182	26	4·35	
Zweif. gechl. Äthylenchlorür	$C_2H_2Cl_4$	1·576	19	Regnault				
		1·6116	0	Pierre	168	26	4·09	
Dreifach gechl. Äthylchlorür	$C_2H_2Cl_4$	1·530	17	Regnault	168	26	4·22	
Zweifach gechlortes Methyloxyd	$C_2H_2Cl_4O$	1·606	20	Regnault	184	28	4·09	($ts = 130°$)
Zweif. gechlortes Propylenchlorür	$C_3H_4Cl_4$	1·548	?	Cahours	182	30	3·92	($ts = 200°$)
Vierfach gechl. essigs. Äthyl	$C_4H_4Cl_4O_2$	1·485	25	Léblanc	226	36	4·23	

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Dreifach gechlortes Äthylenchlorür	C_2HCl_5	1·6627	0°	Pierre	202·5	30	4·06	($ts = 154°$)
Übergechlortes Methyloxyd	C_2Cl_6O	1·594	20	Regnault	253	36	4·41	($ts = 100°$)
Vierfach gechlortes Propylenchlorür	$C_3H_2Cl_6$	1·626	?	Cahours	251	38	4·06	($ts = 245°$)
Übergechl. ameisens. Äthyl	$C_3Cl_6O_2$	1·705	18	Cloëz	281	40	4·12	($ts = 200°$)
Sechsf. gechl. essig. Äthyl	$C_4H_2Cl_6O_2$	1·698	23·5	Léblanc	295	44	3·96	($ts =$?)
Fünffach gechlortes Propylenchlorür	C_3HCl_7	1·731	?	Cahours	285·5	42	3·92	($ts = 260°$)
Übergechlortes essigs. Äthyl	$C_4Cl_8O_2$	1·79	25	Léblanc	364	52	3·91	($ts = 245°$)
C. Bromverbindungen. Br = 80, $\alpha = 6·5$								
Methylbromür	CH_3Br	1·6644	0°	Pierre	95	11·5	4·97	$ts = 13°$
Äthylbromür	C_2H_5Br	1·40	?	Löwig				
		1·4733	0	Pierre	109	15·5	4·76	$ts = 41°$
Propylenbromür	C_3H_5Br	1·472	?	Cahours	121	17·5	4·69	$ts = 62°$
Butylbromür	C_4H_9Br	1·274	16	Wurtz	137	23·5	4·57	
Amylbromür	$C_5H_{11}Br$	1·1658	0	Pierre	151	27·5	4·70	

Name	Formel	s'	t°	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Äthylenbromür	$C_2H_4Br_2$	2·128	13	D'Arcet				
		2·164	21	Regnault				
		2·1629	20·8	Pierre	188	21	4·14	
Zweif. gebromtes Propylen	$C_3H_4Br_2$	1·950	?	Cahours	200	23	4·46	($ts = 120°$)
Bromoform	$CHBr_3$	2·13 .	?	Löwig	253	22·5	5·27	$ts = ...?$
Gebromtes Propylenbromür	$C_3H_5Br_3$	2·336	?	Cahours	281	30·5	3·95	($ts = 192°$)
Zweif. gebr. Propylenbromür	$C_3H_4Br_4$	2·469	?	Cahours	360	36	4·05	($ts = 226°$)
Dreif. gebr. Propylenbromür	$C_3H_3Br_5$	2·601	?	Cahours	439	41·5	4·07	($ts = 255°$)
Sechsf. gechl. Propylenbr. .	$C_3Cl_6Br_2$	1·974	?	Cahours	409	49	4·23	($ts = 145°$)
D. Jod-Verbindungen.								
$J = 127$								
$a = 8$								
Methyljodür	CH_3J	2·237	22	Dumas u. Peligot				
		2·1992	0°	Pierre	142	13	4·87	$ts = 43°$
Äthyljodür	C_2H_5J	1·9206	23·3	Gay Lussac				
		1·9464	16	Frankland				
		1·9755	0	Pierre	156	17	4·64	$ts = 71°$
Butyljodür	C_4H_9J	1·604	19	Wurtz	184	25	4·58	

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Amyljodür	$C_5H_{11}J$	1·4936	20	Grimm				
		1·511	11·5	Frankland				
		1·4676	0	Kopp	198	29	4·65	
Zweif. gejodetes Methyloxyd	$C_2H_2J_4O$	3·345	?	Brüning	550	40	4·11	
E. Stickstoffhaltige Verbindungen. $N = 14$, $a = 3$								
Cyanmethyl	C_2H_3N	0·8347	0	Kopp	41	10	4·91	$ts = 74°$
Cyanäthyl	C_3H_5N	0·787	15	Pelouze				
		0·7889	12·5	Kolbe	55	14	4·98	$ts = 88°$
Cyanpropyl	C_4H_7N	0·795	12·5	Dumas	69	18	4·82	$(ts = 118°)$
Cyanbutyl	C_5H_9N	0·81..	?	Guckelberger	83	22	4·65	$(ts = 125°)$
Cyanamyl	$C_6H_{11}N$	0·8061	20	Frankl. und Kolbe	97	26	4·62	$(ts = 146°)$
Cyanphenyl	C_7H_5N	1·0073	15	Fehling				
		1·0236	0	Kopp	103	22	4·56	$(ts = 191°)$ [1]
Äthylamin	C_2H_7N	0·6964	8	Wurtz	45	14	4·61	$ts = 18°7$

[1]) Field's Angabe $s' = 0·764$ bei 14° für das Cumonitril ($C_{10}H_{11}N$) ist jedenfalls unrichtig ($c' = 5·57$).

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Amylamin	$C_5H_{13}N$	0·7503	18	Wurtz	87	26	4·46	$ts = 94°$
Anilin	C_6H_7N	1·028	?	Fritzsche				
		1·020	16	Hoffmann				
		1·0361	0°	Kopp	93	22	4·08	$(ts = 184°)$
Picolin	C_6H_7N	0·955	10	Anderson				
		0·9613	0	Anderson	93	22	4·39	$(ts = 133°)$
Äthyl-Anilin	$C_8H_{11}N$	0·954	18	Hoffmann	121	30	4·24	
Caprylamin	$C_8H_{19}N$	0·786	?	Squire	129	38	4·32	
Diäthyl-Anilin	$C_{10}H_{15}N$	0·936	18	Hoffmann	149	38	4·19	$(ts = 213°5)$
Salpetersaures Methyl . .	CH_3NO_3	1·182	20	Dumas u. Peligot	77	14	4·65	$ts = 66°$
Salpetrigsaures Äthyl . . .	$C_2H_5NO_2$	0·898	?	Mohr				
		0·886	4	Dumas u. Boullay				
		0·900	15·5	Brown				
		0·947	15	Liebig	75	16	4·95	$ts = 18°$
Salpetersaures Äthyl . . .	$C_2H_5NO_3$	1·112	17	Millon				
		1·1322	0	Kopp	91	18	4·46	$(ts = 86°)$
Cyansaures Äthyl	C_3H_5NO	0·8981	?	Wurtz	61	16	4·24	
Salpetrigsaures Amyl . . .	$C_5H_{11}NO_2$	0·8773	?	Rieckher	117	28	4·76	
Salpetersaures Amyl . . .	$C_5H_{11}NO_3$	0·994	10	Rieckher	133	30	4·46	
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	1·209	15	Mitscherlich				
		1·2002	0	Kopp	123	24	4·27	$(ts = 218)$

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Untersalpetersäure	NO_2	1·42	?	Mitscherlich				
		1·451	?	Dulong	46	7	4·53	$ts = 25°$
Salpetersäure	HNO_3	1·512	?	Mitscherlich	63	10	4·14	($ts = 100$?)
				F. Phosphor-Verbindungen. $P = 31$ $\alpha = 3·2$				
Pyrophosphorsaures Äthyl .	$C_8H_{20}P_2O_7$	1·172	17	Clermont	290	56·2	4·40	
Chlorphosphor	PCl_3	1·45.	?	Davy				
		1·6162	0°	Pierre	137·5	18·2	4·67	$ts = 78°$
Bromphosphor	PBr_3	2·9249	0°	Pierre	271	22·7	4·08	$ts = 178°$
				G. Schwefel-Verbindungen. $S = 32$ $\alpha = 4·5$				
Methylsulfuret	C_2H_6S	0·845	21	Regnault	62	14·5	5·05	$ts = 41°$
Äthylsulfhydrat	C_2H_6S	0·835	21	Liebig				
		0·843	15	Zeise	62	14·5	5·07	$ts = 36°$

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Äthylsulfuret	$C_4H_{10}S$	0·825	20	Regnault				
		0·8367	0	Pierre	90	22·5	4·77	($ts = 91°$)
Amylsulfhydrat	$C_5H_{12}S$	0·835	21	Krutzsch				
		0·8548	0	Kopp	104	26·5	4·59	
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	1·2693	15·1	Gay Lussac				
		1·272	?	Berzeliusu. Marc.				
		1·265	?	Couerbe				
		1·2931	0	Pierre	76	11	5·34	$ts = 47°$
Methylbisulfuret	$C_2H_6S_2$	1·0645	0	Cahours				
		1·0636	0	Pierre	94	19	4·65	($ts = 118°$)
Äthylbisulfuret	$C_4H_{10}S_2$	1·00..?	?	Morin	122	27	4·51	
Amylbisulfuret	$C_{10}H_{22}S_2$	0·918	18	O. Heury	206	51	4·40	
Schweflige Säure	SO_2	1·4911	— 20·5	Pierre	64	8·5	5·04	$ts = -8°$
Schwefelsaures Methyl . .	$C_2H_6SO_4$	1·324	22	Dumas u. Peligot	126	22·5	4·23	
Schwefligsaures Äthyl . .	$C_4H_{10}SO_3$	1·085	16	Ebelmen u. Bouq.				
		1·1063	0	Pierre	138	28·5	4·37	
Äthyl sulfocarbonat	$C_5H_{10}SO_2$	1·032	1	Debus	134	28·5	4·55	
Methyldisulfocarbonat . .	$C_3H_6S_2O$	1·143	15	Cahours	122	23	4·64	
Chlorschwefel	SCl	1·686	?	Marchand				
		1·687	?	Dumas				
		1·7055	0	Kopp	67·5	9·5	4·17	

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Sulfophenylchlorür	$C_6H_5SO_2Cl$	1·378	23	Gerh. u. Chancel	176·5	30·5	4·20	
Schwefelcyanmethyl . . .	C_2H_3NS	1·115	16	Cahours				
		1·0879	0	Pierre	73	14·5	4·62	
Schwefelcyanäthyl	C_3H_5NS	1·020	16	Cahours	87	18·5	4·61	
Schwefelcyanallyl	C_4H_5NS	1·010	15	Will				
		1·015	20	Dumas u. Pelouze				
		1·0282	0	Kopp	99	20·5	4·69	

II. Bor- und Silicium-Verbindungen.

$B = 22$, $a = 4$ $Si = 42$, $a = 6$

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Borsaures Äthyl	$C_{12}H_{30}BO_6$	0·8849	?	Ebelmen u. Bouq.	292	70	4·71	
Borsaures Amyl	$C_{30}H_{66}BO_6$	0·870.	0	Ebelmen u. Bouq.	544	142	4·40	
Kieselsaures Äthyl	$C_{12}H_{30}SiO_6$	0·933	20	Ebelmen	312	72	4·65	
Zweif. kieselsaures Äthyl .	$C_{12}H_{30}Si_2O_9$	1·079	20	Ebelmen	402	84	4·44	
Kieselsaures Amyl	$C_{30}H_{66}SiO_6$	0·868	20	Ebelmen	564	144	4·61	
Chlorsilicium	$SiCl_6$	1·5237	0	Pierre	255	36	4·64	
Bromsilicium	$SiBr_6$	2·8128	0	Pierre	522	45	4·13	

J. Verbindungen mehrerer Metalle:

As = 75, α = 4 — Sb = 120·3, α = 3·2 — Bi = 208, α = 8 — Ti = 25, α = 2 — Sn = 58, α = 2·5

Name	Formel	s'	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'	Bemerkung
Arsenäthyl	$C_6H_{15}As$	1·151	?	Landolt	162	31	4·54	
Chlorarsen	$AsCl_3$	2·1766	?	Penny u. Wallace				
		2·205	0	Pierre	181·5	19	4·38	
Stibäthyl	$C_6H_{15}Sb$	1·3244	16	Löwig u. Schweiz.	207·3	30·2	5·18	(ts = ?) Schmelzp. unter — 30°
Stibamyl	$C_{15}H_{33}Sb$	1·0587	?	Kramer	333·3	66·2	4·75	
Chlorantimon	$SbCl_3$	2·676	73·2	Kopp	226·8	18·2	4·65	
Stibäthylchlorür	$C_6H_{15}SbCl_2$	1·540	?	Löwig u. Schweiz.	278·3	40·2	4·49	
Bromantimon	$SbBr_3$	3·641	90	Kopp	360·3	22·7	4·36	
Stibäthylbromür	$C_6H_{15}SbBr_2$	1·953	17	Löwig u. Schweiz.	367·3	43·2	4·35	
Bismäthyl	$C_6H_{15}Bi$	1·82		Breed	295	35	4·63	
Chlortitan	$TiCl_2$	1·7609	0	Pierre	96	12	4·54	
Chlorzinn	$SnCl^2$	2·2671	0	Pierre	129	12·5	4·55	
Stannäthyljodür	$C_6H_{15}Sn_2J$	1·850	?	Löwig	330	40	4·46	

Die vorstehenden Zahlen gelten mir als sichere Beweise für die Richtigkeit des oben aufgestellten Ausdruckes, wenn auch deren rohe Übereinstimmung nicht sehr bestechend wirken kann. Sobald man jedoch bedenkt, dass, abgesehen von Beobachtungsfehlern, die Abweichungen in c' stets derart sind, wie sie die Formel vorhersagt, so müssen dieselben offenbar nur als Bestätigung der letzteren erkannt werden.

Ich bedaure nur, dass bezüglich der Flüssigkeiten, in welchen bisher nicht angeführte Elemente enthalten sind, keine, oder nur solche Beobachtungen vorliegen, aus denen sich α zu dem diesmal angestrebten Zwecke nicht berechnen lässt.

Auf Grund der bisher angeführten Thatsachen lässt sich mit Sicherheit folgendes Gesetz aussprechen:

„Die relativen Volumina flüssiger Körper verhalten sich umgekehrt wie deren mittlere Masse der Atome“,

wo bei dem Ausdrucke:

$$V' : V'' = \frac{m''}{n''} : \frac{m'}{n'} \qquad (9)$$

wiederum vorausgesetzt wird, dass die Einwirkung der Wärme und des Druckes eliminirt werde. Setzt man das relative Volum des Wassers $= \frac{1}{4 \cdot 5}$, so ergibt sich

$$V' = \frac{n'}{m'} \qquad (10)$$

und hieraus für das jeweilige relative Volum

$$V = \frac{n}{m} \psi(p, t, b). \qquad (11)$$

Was sich hieraus im Sinne der Moleculartheorie folgern liesse, will ich vorderhand übergehen, was sich hingegen hinsichtlich der specifischen Wärme ergibt, zum Gegenstande einer ferneren Abhandlung machen.

Nunmehr erklärt sich aus den Ausdrücken

$$V_g = \frac{1}{M} C \qquad (12)$$

$$V_f = \frac{N}{M} \qquad (13)$$

wo der erstere [1]) für gasförmige, der zweite für flüssige Verbindungen gilt, die einfache Beziehung zwischen dem Volum desselben Körpers im gasförmigen und im flüssigen Zustande, welche schon öfter angedeutet worden ist; so hat Groshans [2]) durch längere Zeit für die Existenz einer solchen Regelmässigkeit Beweise aufgeführt; dass er jedoch vor Erkenntniss des Werthes n zu keinem allgemein giltigen Ausdrucke gelangen konnte, ist leicht begreiflich.

Was man bisher specifisches Volum genannt hat, zeigt der Ausdruck

$$(14) \qquad V_\sigma = \frac{m}{s'} = m\, V_e\, \psi\,(p.\, t,\, b) = nc'.$$

Das specifische Volum beim Siedepunkte ist sonach:

$$(15) \qquad V_{\sigma s} = m\, V_e\, \psi\,(p,\, t_s,\, b) = nc'_s.$$

Hieraus ist ersichtlich, dass bei Änderungen in m, n auch in $V_{\sigma s}$ entsprechende Änderungen in demselben Sinne auftreten müssen. Die schätzbaren Beobachtungen und Folgerungen H. Kopp's bezüglich dessen werden mir ein werthvolles Material zur Untersuchung des Ausdruckes $\psi\,(p,\, t,\, b)$, die mich bald beschäftigen wird, darbieten. Da ich behauptet habe, das besprochene Gesetz stehe unzweifelhaft fest, so wird man von mir vielleicht noch specielle Beweise in der Art fordern, dass ich nachweise, dass sich auf Grund desselben das relative Volum eines Körpers genau berechnen lasse. Dies muss nun freilich der Fall sein; doch will ich hierauf erwiedern, dass es in aller Strenge noch immer nicht thunlich sei, so lange die relative Anzahl der Atome jedes sogenannten Elementes nicht genau berechnet ist, was nur sehr genaue Beobachtungen — vorderhand am Schmelzpunkte angestellt — ermöglichen werden.

Es ist zu bedenken, dass ich, um den Beweis der Giltigkeit jenes Gesetzes schon jetzt führen zu können, mich mit sehr rohen Zahlen für α begnügen musste, die um so ungenauer werden, je complicirter die Verbindungen sind, aus denen ich sie berechnete. Übrigens behalte ich mir vor, die Werthe für α, welche in Zukunft

---

[1]) Da für beide Ausdrücke das Volum des Wasserstoffes als Einheit angenommen ist so bedeutet C offenbar den Condensations-Coëfficienten desselben.

[2]) Poggendorff's Annalen LXXVIII 112, LXXIX 290, LXXX 298. Ergänzungsbd. III, 146, 592. Ann. LXXXVIII 291.

für die Theorie immerhin einige Wichtigkeit haben können, mit möglichster Schärfe zu ermitteln, da es mir nunmehr gegönnt sein wird, blos genaue Beobachtungen zu berücksichtigen.

Dagegen behaupte ich, dass eine annähernd genaue Berechnung des Volums beim Schmelzpunkte schon jetzt bei der Reihe $C_a H_b O_c$ möglich sei, wo wir über *a* am besten unterrichtet sind. Als Beweis dafür mögen folgende Beispiele dienen:

Name	Formel	*s* beobachtet	Beobachter	*s* berechnet	$\frac{R-B}{B}=d$
Oxalsaures Methyl .	$C_4H_6O_4$	1·1566	Kopp	1·1919	+ 0·0305
Naphthalin	$C_{10}H_8$	0·9774	Kopp	1·0159	+ 0·0383
Benzoësäure . . .	$C_7H_6O_2$	1·0838	Kopp	1·1296	+ 0·0386
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1·0801	Kopp	1·1111	+ 0·0287
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	0·9995 [1]	Kopp	1·0277	+ 0·0282
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	0 8347	Kopp	0·8304	— 0·0051

Wenn hier Rechnung und Beobachtung richtig sind, muss die Differenz stets in demselben Sinne auftreten; hiervon scheint nur die Stearinsäure eine Ausnahme zu machen. Doch eben hier muss ich bemerken, dass die Zahl für *s* sich darauf stützt, dass das specifische Gewicht dieses Körpers im starren Zustande = 1·0000 angenommen wurde. Da nun Kopp selbst [2]) diesen Werth wegen der Schwierigkeit der Bestimmung für minder genau hält, so ist derselbe wahrscheinlich etwas zu gross genommen, wornach auch hier die beste Übereinstimmung zu erwarten ist. Die Werthe unter *d* sind ein neuer Beweis für die Vortrefflichkeit der Kopp'schen Beobachtungen.

Ich gelange nun dazu, dem Bisherigen einige Worte über das Volum der Körper im starren Zustande hinzuzufügen. Ich darf wohl nicht erst darauf hinweisen, dass es unrichtig sei, bei starren Körpern in Wort und That die Begriffe: specifisches Gewicht und Dichte zu verwechseln, wenn man es auch sonst bei flüssigen und gasförmigen Körpern ohne Nachtheil gethan hat, denn man weiss, dass bei starren Körpern das Individuum zwar selbstredend nur Ein Volum,

[1]) Bei 15° C.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XCIII, S. 185.

dagegen aber meist in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Dichte besitzt. Auf jener Verwechslung scheint es zu beruhen, dass man manchmal die Thatsache ignorirte, dass das relative Volum und somit das specifische Gewicht in merkbarer Weise von dem Krystalltypus abhängig sei, was uns die Erscheinungen an polymorphen Körpern zur Genüge bewiesen haben, so dass bezüglich des specifischen Gewichtes in Theorie und Rechnung starre und flüssige Körper nicht gleich behandelt werden dürfen.

Es würde offenbar kaum zu einem Resultate führen, wenn man zur Zeit die Volumina im flüssigen und starren Zustande strenge vergleichen wollte, doch wird man mir einräumen, dass man, wofern für den flüssigen Zustand keine Beobachtungen vorliegen, von dem berechneten Volum beim Schmelzpunkte ausgehend, entscheiden könne, ob ein Körper im starren Zustande ein kleineres oder grösseres Volum besitze. Ich habe nun auf Grund des obigen Gesetzes für verschiedene Körper der oben behandelten Reihen das Volum am Schmelzpunkte grösser gefunden, als es die Beobachtungen für den starren Zustand ergeben, so dass für jetzt nur das Wasser hierin eine Ausnahme zu machen scheint. Ich will blos einige Beispiele in der früheren Weise anführen.

Name	Formel	sp. Gew.	$t°$	Beobachter	m'	n'	c'
Rohrzucker . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1·593	3·9	Playf. u. Joul.	342	68	3·16
Milchzucker . . .	$C_{12}H_{24}O_{12}$	1·534	3·9	Playf. u. Joul.	360	72	3·26
Oxalsäure	$C_2H_6O_6$	1·641	3·9	Playf. u. Joul.	126	22	3·49
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	1·000	9	Kopp	284	76	3·73
Chlorammonium . .	NH_4Cl	1·500	0	Kopp	53·5	12	3·00
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	1·519	14		132	28	3·10
Active Asparagins.	$C_4H_7NO_4$	1·6613	12·5		133	26	3·08
Inactive „	$C_4H_7NO_4$	1·6632	12·5		133	26	3·07
Thialdin	$C_6H_{15}NS_2$	1·191	18	Liebig	163	37	3·70

Es scheint, dass bei Anwendung des Ausdruckes (7) auch bei starren Körpern c' um einen gewissen Werth schwanke, und ich überzeugte mich, dass man nach Annahme einer empirischen Constante für c die Volumina von vielen Verbindungen ungefähr berechnen

könne. Hierin weiter zu gehen ist wohl noch nicht an der Zeit, so lange über den Zusammenhang der Krystallform mit dem Volum oder der erstern mit der chemischen Constitution nichts Näheres bekannt ist.

In dem Folgenden will ich, von der Annahme ausgehend, dass bei starren Körpern bei Anwendung des obigen Ausdruckes c' um die Zahl 4 schwanke, für mehrere Elemente, bezüglich deren keine flüssigen Verbindungen beobachtet sind, die Werthe von a berechnen. Die Annahme ist ganz willkürlich, doch wird man mir in Folge der eben angeführten Erfahrung zugeben, dass die erhaltenen Werthe für a nicht derart von der Wahrheit abweichen werden, als dass ein Vergleich derselben unter einander nicht erlaubt wäre.

Name	Formel	sp. G.	Beobachter	für die Elemente	$a =$	m'	n'	c'	Bemerkung
Kali	K_2O	2·656	Karsten	K	4	94·4	10	3·53	
Kalihydrat .	KHO	2·044	Filhol	„	4	56·2	7	3·92	
Natron . .	Na_2O	2·805	Karsten	Na	2	62	6	3·69	
Natronhydrat	NaHO	2·130	Filhol	„	2	40	5	3·75	
Baryumoxyd	Ba_2O	4·732	Karsten	Ba	3	153	8	4·04	
Strontiumox.	Sr_2O	3·932	Karsten	Sr	2	104	6	4·40	
Calciumoxyd	Ca_2O	3·161	Karsten	Ca	1	56	4	4·40	
Magnesia . .	Mg_2O	3·200	Karsten	Mg	0·6	40	3·2	3·94	
Alaunerde .	Al_2O	4.152	Roy. Dum.	Al	0·2	34·2	2·2	3·90	Al = 9·1
Eisenoxyd .	Fe_2O	5·251	Mohs	Fe	0·6	53·3	2·6	3·99	Fe = 18·6
Quecksilberoxyd . .	Hg_2O	11·191	Karsten	Hg	1·4	216	4·8	4·02	

Zur Erreichung meiner Absicht, vergleichbare Werthe für a zu erhalten, konnte ich nur die Resultate Eines Beobachters, so weit es anging, benützen, und zwar dies um so mehr als die Zahlen verschiedener Beobachter gerade bei jenen Körpern ziemlich stark differiren, bei denen ich am ehesten zu möglichst fehlerfreien Werthen gelangen konnte, was offenbar bei Verbindungen, wie die eben angeführten, der Fall ist.

Somit wäre nun für eine Reihe von unorganischen Radicalen, wenn auch nur ganz provisorisch, die relative Anzahl der

enthaltenen Atome berechnet, welche Werthe ich hier zusammenstellen will:

für H = 1	$a = 1$		für Bi = 208	$a = 8$
„ O = 16	$a = 2$		„ Sn = 58	$a = 2·5$
„ C = 12	$a = 2$		„ Ti = 25	$a = 2$
„ Fl = 19	$a = 4·5$ [1]		„ Hg = 100	$a = 1·4$
„ Cl = 35·5	$a = 5$		„ K = 39	$a = 4$
„ Br = 80	$a = 6·5$		„ Na = 23	$a = 2$
„ J = 127	$a = 8$		„ Mg = 12	$a = 0·6$
„ N = 14	$a = 3$		„ Ca = 20	$a = 1$
„ P = 31	$a = 3·2$		„ Sr = 44	$a = 2$
„ S = 32	$a = 4·5$		„ Ba = 68	$a = 3$
„ Se = 80	$a = 5·0$		„ Al = 9·1	$a = 0·2$
„ Te = 128	$a = 5·5$ [2]		„ Fe = 18·6	$a = 0·6$
„ As = 75	$a = 4$		„ B = 22	$a = 4$
„ Sb = 120	$a = 3·2$		„ Si = 42	$a = 6$

Es scheint mir nunmehr der Versuch nicht unpassend, mehrere für die relative Anzahl der in diesen Radicalen enthaltenen Atome gefundene Werthe mit dem Gewichte dieser Radicale zu vergleichen. Wenn daher die chemisch ähnlichen Radicale neben einander gestellt werden, so ergibt sich aus den Zahlen mit der grössten Wahrscheinlichkeit, dass solche Gruppen stets eine homologe Reihe bilden, ähnlich wie wir deren in der organischen Chemie bereits eine Anzahl kennen gelernt haben [3].

Ich will mehrere Gruppen, bei denen die ungenauen Werthe für a dies bereits erkennen lassen, hier aufführen:

a) Gruppe: Fl, Cl, Br, J.

	a	Reihe	Äquivalentzahl
Fl	$4·5 = 4 + a$	$5 + b = 20$	19
Cl	$5·0 = 4 + 2a$	$5 + 2b = 35$	35·5
Br	$6·5 = 4 + 5a$	$5 + 5b = 80$	80·
J	$8 = 4 + 8a$	$5 + 8b = 125$	127
	$a = 0·5$	$b = 15.$	

Wenn diese Gruppe, wie es die Zahlen andeuten, eine homologe Reihe mit der Differenz 15 darstellte, so müssten freilich die Äqui-

[1] Ich anticipire hier den aus dem specifischen Gewicht des metallischen Tellurs erhaltenen Werth, der erst weiter unten besprochen wird.

[2] Bekanntlich ist bereits J. Dumas durch Vergleichung der Äquivalentzahlen zu einer hiermit gleichlautenden Ansicht gelangt. (Comptes rendus XLV, 709.)

[3] Aus Davy's Angabe für HFl specifisches Gewicht = 1·0609 berechnet.

valentzahlen um etwas verschieden sein, doch ist dieser Vergleich ja eben nur ein beiläufiger.

b) Gruppe: S, Se, Te.

	a	Reihe	Äquivalentzahl
S	$4\cdot5 = 4\cdot5$	$32 = 32$	32
Se	$5\cdot0 = 4\cdot5 + a$	$32 + b = 80$	80
Te	$5\cdot5 = 4\cdot5 + 2a$	$32 + 2b = 128$	128
	$a = 0\cdot5$	$b = 48$	

Die Werthe *a* sind hier, wie schon erwähnt, gleichförmig zu gross berechnet, daher es vorderhand nicht entschieden ist, ob der Sauerstoff in diese Reihe gehöre.

c) Gruppe: Mg, Ca, Sr, Ba.

	a	Reihe	Äquivalentzahl
Mg	$0\cdot6 = 0\cdot3 + a$	$4 + b = 12$	12
Ca	$1 = 0\cdot3 + 2a$	$4 + 2b = 20$	20
Sr	$2 = 0\cdot3 + 5a$	$4 + 5b = 44$	44
Ba	$3 = 0\cdot3 + 8a$	$4 + 8b = 68$	68

$a = 0\cdot34$ ungefähr, $b = 8$.

Die eben aufgeführten Beispiele sollen blos beweisen, dass zwischen dem Gewichte des Radicals und der Anzahl der enthaltenen Atome, wie man es wohl erwarten muss, ein inniger Zusammenhang bestehe, und dass der Schluss bezüglich des Charakters jener Reihen wahrscheinlich richtig sei. Dass der Zusammenhang jener sei, wie ihn die obigen Zahlen darstellen, darf wegen der mangelhaften Genauigkeit der Werthe unter *a* nicht behauptet werden. Bei den übrigen Radicalen unterlasse ich es, einen Vergleich anzustellen, da ich von dem provisorischen Charakter der zu benützenden Zahlen genügend überzeugt bin, und behalte mir eine genauere Darlegung für später vor, da im Grunde der Hauptzweck dieser Arbeit blos die Bestätigung des aufgestellten Volumsgesetzes ist.

Bisher habe ich über die sogenannten Elemente im freien Zustande noch nichts erwähnt, und zwar desshalb, weil wir über deren Constitution am allerwenigsten unterrichtet sind. Bezüglich dessen will ich darauf hinweisen, was die Beobachtungen hinsichtlich organischer Verbindungen gelehrt haben: der Chemiker vermag nie eine Verbindung in dem Sinne zu zerlegen, als dass er ein Radical zu isoliren vermöchte; er erhält z. B. aus Jodmethyl $(CH_3)J$ nie das

eine oder das andere Radical; durch Behandlung mit Zink entsteht Methyl $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$, andererseits kann er freies Jod $\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$ bekommen u. s. w. Er vermag nichts weiter, als dass er durch wechselseitige Einwirkung stets neue Verbindungen entstehen lässt, und wenn eine organische Verbindung „ganz zerstört" wird, so spottet die Natur des Ausdrucks, indem sie daraus blos andere Verbindungen bildet, und wenn endlich jene Verbindung „in die Elemente" aufgelöst wird, so hat alle Anstrengung blos dahin geführt, neue Körper entstehen zu machen, von denen wir mit gleichem Rechte wie von allen übrigen behaupten dürfen, dass sie einfache seien.

Über die Unmöglichkeit, ein Radical zu isoliren, hat uns nur die organische Chemie, welche die einfachsten Verbindungen behandelt, gestützt auf das Gesetz der Gasvolumina zu belehren vermocht, während die übrigen Verbindungen um so weniger Aufklärung verschaffen konnten, als man bezüglich derselben lange Zeit mit dem Ausdrucke „Grundstoff" mehr zu bezeichnen glaubte als das Misslingen einer doppelten Zersetzung oder Substitution.

Wenn wir auch noch heute gestehen müssen, dass uns eine Theilung der unorganischen Radicale durch doppelte Zersetzung nicht geglückt sei, so scheint mir die Zeit doch nicht allzu ferne zu liegen, wo man durch vorurtheilsfreie Beobachtung und Rechnung Andeutungen erhält, ob nicht vielleicht Substitutionen innerhalb jener Radicale ebenso wie bei den organischen vorkommen, die wir möglicher Weise bei der bisherigen Auffassung der Thatsachen übersehen hatten.

Doch ich wende mich von diesen Vermuthungen zu der Frage, ob denn nicht, wie bei den Gasen, auch bei flüssigen und starren Körpern das Volumgesetz uns Anhaltspunkte zur Beurtheilung jener Körper bieten könne, die bisher als einfach und unwandelbar gegolten?

Ich glaube hierauf bejahend antworten zu dürfen, und füge nur hinzu, dass hier, wo wir aus dem Volum blos die mittlere Masse des Atoms berechnen können, die Beziehungen der specifischen Wärme als unschätzbares Mittel zu erachten seien. Ich will im Folgenden blos einige Andeutungen über das Erstere anführen.

Wenn man sich zu bekannten Thatsachen wendet, werden folgende Beziehungen als Richtschnur dienen können:

Bei den Reactionen der organischen Verbindungen treten, sobald — nach früheren Ansichten — ein Radical isolirt zu werden scheint, zwei Fälle ein:

1. Das Moleculargewicht des erhaltenen Körpers ist ein ganzzahliges Multiplum des Gewichtes des Radicals (vgl. obiges Beispiel).

2. Das Moleculargewicht der neuentstandenen Verbindung ist kein ganzzahliges Multiplum jener Grösse, und es kann grösser oder kleiner sein als letztere.

So erhalten wir aus essigsaurem Kali $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$ mittelst PCl_3 beim Erwärmen Essigsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Das Moleculargewicht des Radicals Acetyl ist . . . . . = 43
„ „ „ „ Essigsäureanhydrids = 92.

Bei Behandlung von Chlorammonium $(NH_4)\,Cl$ mit Kalk Ca_2O, entsteht Ammoniak NH_3.

Das Moleculargewicht des Ammoniums ist = 18
„ „ „ Ammoniaks „ = 17.

Ähnliche Verhältnisse scheinen bei den übrigen „Radicalen im freien Zustande" vorzukommen, und sie können in zwei Reihen gebracht werden, je nachdem sie dem ersten oder dem zweiten dieser Sätze genügen, was durch den Werth des specifischen Gewichtes entschieden werden kann.

Wenn für das Radical die Zeichen m_1, a_1, s_1, für das freie Element hingegen m_2, a_2, s_2 im früheren Sinne gelten, so muss für die erste Reihe die Gleichung

$$s_2 = \frac{m_1}{a_1\,c} = \frac{m_2}{a_2\,c} \qquad (16)$$

erfüllt sein.

Bezüglich der zweiten Reihe muss:

$$s_2 \gtreqless \frac{m_1}{a_1\,c} \quad \text{oder} \quad s_2\,a_1\,c \lesseqgtr m_1$$

sein. Der Ausdruck

$$s_2\,a_1\,c = m_2\,\frac{a_1}{a_2}$$

bezeichnet offenbar die relative Moleculargrösse des freien Körpers, bezogen auf die Atomzahl a_1. Dieser Werth

$$s_2\, a_1\, c = \mu \tag{17}$$

soll im Folgenden zum Vergleich mit m_1 dienen, woraus sich interessante Beziehungen zu ergeben scheinen.

Als Beispiele der ersten Reihe führe ich an:

	Spec. Gewicht beobachtet	Beobachter	Spec. Gewicht berechnet
Chlor	1·33	Davy	1·578
Brom	2·966	Balard	2·735
Jod (starr) . . .	4·948	Gay Lussac	4·001
Schwefel	1·800	Kopp (b. 120°)	1·580
Selen (starr) . .	4·276	Schaffgotsch	4·000
Tellur (starr) . .	6·1379	Marignac	5·821 [1].

Von den eben angeführten Verbindungen gilt sonach, dass deren Moleculargewicht ein ganzzahliges Multiplum des Gewichtes des gleichnamigen Radicals sei.

Aus der zweiten Reihe mögen blos die folgenden Beispiele, die beim Vergleiche am meisten Aufmerksamkeit erregen, aufgeführt werden. Zuvor bemerke ich Folgendes: Da durch das specifische Gewicht blos der Quotient $\frac{m_2}{a_2\, c}$ gegeben ist, so schien mir, insolange kein Mittel vorhanden ist, denselben weiter aufzulösen, der Werth μ zum Zwecke der Vergleichung von m_1 und m_2 am tauglichsten zu sein, denselben habe ich nun ganz beiläufig aus den ersten Ziffern des Beobachtungsresultates, aus a_1 und c berechnet, welches letztere ich wiederum bei starren Körpern $= 4$ setzte:

---

[1]) Da mir keine Beobachtung über eine einfache Tellurverbindung vorlag, so berechnete ich α aus dem specifischen Gewichte des freien Tellurs, da ich voraussetzen musste, dass Tellur seine Begleiter auch hier nicht verlasse. Dass die berechneten specifischen Gewichte nicht sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmen, ist aus der Ungenauigkeit in α leicht erklärlich.

	spec. Gew.	Beobachter	m'	μ'	$m:\mu$ ungefähr	$\frac{m}{\mu}$ ungefähr
Kalium	0·86507	G. Luss. und Thén.	39	13	3 : 1	3·0
Natrium . . .	0 97223	G. Luss. und Thén.	23	7·8	3 : 1	3·0
Magnium . . .	1·7430	Bunsen	12	4·1	3 : 1	3·0
Calcium . . .	1·584. .·66	Bunsen	20	6·3	3 : 1	3·0
Strontium . .	2·504. .·08	Bunsen	44	20	2 : 1	2·0
Barium . . .	4·0 ?	Clarke	68	42	3 : 2	1·5[1])
Phosphor . . .	1·736	Kopp (bei 44^0)	31	22	3 : 2	1·5
Kohle	1·57	?	12	12	1 : 1	1·0[2])
Arsen	5·628	Karsten	75	90	5 : 6	0·8
Wismuth . . .	9·677	Deville	208	300	2 : 3	0·6
Silicium (graphitartiges) . .	2·49	Wöhler	42	60	2 : 3	0·6
Graphit	2·273	Regnault	12	18	2 : 3	0·6
Bor (Kryst.) . .	2·68	Wöhler	22	42	1 : 2	0·5
Diamant . . .	3·5		12	30	2 : 5	0·4

Diese Zahlen, obwohl sie nur sehr beiläufig gelten, beweisen zur Genüge, dass die eben aufgezählten Verbindungen zu jenen gehören, deren Moleculargewicht kein ganzzahliges Multiplum des Gewichtes des gleichnamigen Radicals sei, überdies lassen diese Zahlwerthe vieles schliessen, was nicht ohne Wichtigkeit erscheint, und erklären manche Erscheinung, die schon viele Fragen angeregt hat. So z. B. ist ersichtlich, dass Diamant, Graphit, Kohle, und wenn ich noch mehrere Allotropien aufgeführt hätte, dass diese Körper wirklich verschiedene chemische Verbindungen seien.

Was hingegen noch interessanter erscheint, sind die Quotienten $m:\mu$, welche, wenn auch nur ungefähr, das Verhältniss zwischen der Moleculargrösse des Körpers und des gleichnamigen Radicals angeben [3]).

---

[1]) Das „angenommene" specifische Gewicht des Bariums scheint etwas zu hoch, daher ich es ungefähr = 3·7 setzte.

[2]) Die Russkohle scheint somit, so wie viele schwere Metalle, in die erste Reihe zu gehören.

[3]) Die bedeutenden Differenzen zwischen m und μ, wie sie in den angeführten Fällen vorkommen, widersprechen offenbar geradezu den jetzigen atomistischen Vorstellungen, doch kann ich hier nicht darauf eingehen, und behalte mir dessen Erörterung für eine andere Gelegenheit vor.

Wenn ich den allgemeinen Satz, der sich bei dieser Vergleichung ergibt, in — wenn auch ganz unpassenden — Worten ausdrücke, so könnte derselbe vielleicht so lauten: Bei mehreren Körpern ist das Molecül grösser als das bezügliche Radical, bei anderen hingegen kleiner. Bei den letzteren müssen, sobald eine Verbindung entsteht, mehrere solche Molecüle das Radical bilden, und es muss bei dieser Bewegung eine bedeutende Kraftentwicklung entstehen; bei den ersteren muss sich im Augenblicke der Verbindung das Molecül spalten, wozu eine bedeutendere äussere Krafteinwirkung nothwendig ist. Umgekehrt verhält es sich dann bei Entstehung dieser Körper aus dem entsprechenden Radical.

Ich bin der Ansicht, dass sich diese Folgerung ziemlich ungezwungen ergibt, und — wenn ich dabei auf die vorige Tabelle von Kalium bis Diamant verweise — dass sie den bezüglichen Naturerscheinungen beiläufig zu entsprechen scheint.

Ich bin nunmehr von dem ursprünglichen Thema etwas weit abgekommen, was man indess entschuldigen möge, da ich mich nicht enthalten konnte, darauf hinzudeuten, dass das oben angeführte Volumgesetz vielleicht manche Erscheinung in natürlicher Weise zu deuten vermöge. Die letzteren Bemerkungen können jedenfalls nur als rohe Andeutungen, keineswegs aber als Resultate in irgend welcher Art angesehen werden.

Indess werde ich nicht unterlassen, sobald ich auf jenem Gesetze fussend weiter gehen kann, mit grösserer Genauigkeit an die Sache zu gehen, wo gewiss noch vieles Interessante zu erringen sein wird.

Nur Eines thut noth, dies sind genaue Beobachtungen bezüglich des specifischen Gewichtes: Es ist dem Einzelnen offenbar unmöglich, das nöthige Material zu erlangen, um so mehr, da die für die Theorie wichtigsten Verbindungen nicht leicht zu haben sind. Wenn daher flüssige und starre Verbindungen in jeder Richtung untersucht werden, so sollte man die Beobachtungen des specifischen Gewichtes ebenso pflegen, um so mehr, da dieselben weniger Zeit und Mühe in Anspruch nehmen als manche andere Untersuchung.

Wenn ich hier, was sich im Verlaufe der Abhandlung an Folgerungen aus Thatsachen ergab, resumire, so darf ich es vielleicht folgender Art ausdrücken:

1. „Die Volumina flüssiger Körper verhalten sich umgekehrt wie die mittleren Massen der enthaltenen Atome".

2. „Die unorganischen Radicale sind ebenfalls zusammengesetzte Körper, und die bezüglich der Reaction ähnlichen scheinen homologe Reihen zu bilden."

3. „Die früher sogenannten Elemente im freien Zustande sind wahrscheinlich Verbindungen des bezüglichen Radicals nach verschiedenen Verhältnissen."

Es ist gewiss richtig, zu behaupten, dass es den Fortschritt der Chemie als Wissenschaft in hohem Grade fördern werde, wenn von einem vorurtheilsfreien Standpunkte nach Aufgebung all' der Annahmen, die sich in den Worten: Grundstoff, Einheit des Äquivalents etc. aussprechen, die Erscheinungen geprüft werden. Doch es ist in der jetzigen Übergangsperiode schwer, den Mittelweg einzuhalten, schwer, sich gegenseitig verständlich zu werden, und dies erwägend, will ich blos darauf Ausspruch machen, durch die vorliegenden Zeilen eine bekannte Idee wieder ausgesprochen zu haben, die sich vielleicht durch folgende Worte andeuten lässt:

„Die Chemie muss wieder darauf zurückkommen, wovon sie, die Wage ergreifend, unbewusst ausgegangen: dies ist die Einheit der Materie".